

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-280763

(43)Date of publication of application : 10.11.1989

(51)Int.Cl.

G03G 5/06

(21)Application number : 63-247033

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1988

(72)Inventor : SHIMADA TOMOYUKI
SASAKI MASAOMI
HASHIMOTO MITSURU
ARIGA TAMOTSU

(30)Priority

Priority number : 62265662
63 10330Priority date : 20.10.1987
19.01.1988

Priority country : JP

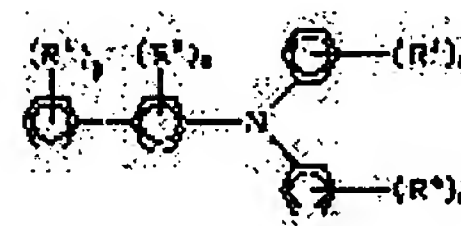
JP

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC SENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve photosensitive characteristics and to enhance the strength to heat and impact by providing a photosensitive layer contg. an aminobiphenyl compd. expressed by prescribed formula as an effective component on a conductive base.

CONSTITUTION: The photosensitive body 2 contg. at least one kind of the compd. expressed by formula I [R1, R2, R3 denote a hydrogen atom, amino group, alkoxy group, thioalkoxy group, aryloxy group, methylenedioxy group, substd. or unsubstd. alkyl group, halogen atom or substd. or unsubstd. aryl group; R2 denotes a hydrogen atom, alkoxy group, substd. or unsubstd. alkyl group or halogen group, exclusive of the case in which all of R1WR4 are the hydrogen atom; (k), l, m, n denote 1, 2, 3 or 4 integer and R1WR4 may be the same as or different from each other when if each thereof is 2, 3, 4 integer] as the effective component is provided on the conductive base 1. This photosensitive body 2 has the excellent photosensitive characteristics and the improved durability.



(I)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

⑫ 公開特許公報(A) 平1-280763

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)11月10日

G 03 G 5/06

3 1 2

6906-2H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全13頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用感光体

, ⑯ 特 願 昭63-247033

⑰ 出 願 昭63(1988)9月30日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)10月20日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-265662

㉑ 昭63(1988)1月19日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 昭63-10330

㉔ 発 明 者 島 田 知 幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉕ 発 明 者 佐 々 木 正 臣 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉖ 発 明 者 橋 本 充 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉗ 発 明 者 有 賀 保 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ㉘ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ㉙ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

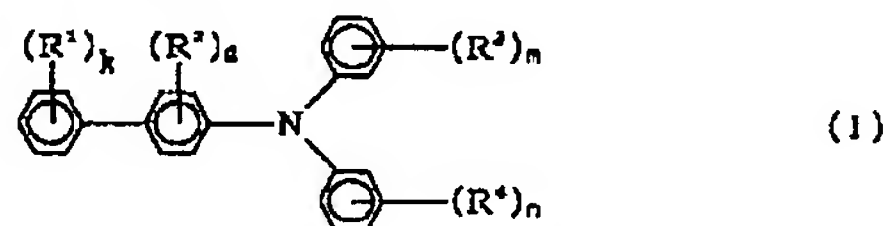
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

(1) 導電性支持体上に下記一般式(1)で表わされるアミノビフェニル化合物の少なくとも1種を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とする電子写真用感光体。



(式中、R¹、R²及びR³は水素原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換のアリール基を、R⁴は水素原子、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲンを表わす。但し、R¹、R²、R³およびR⁴がすべて水素原子である場合は除く。また

k、a、n及びnは1、2、3又は4の整数であり、各々が2、3又は4の整数の時は前記R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なってもよい。)

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は電子写真用感光体に関し、詳しくは感光層中に特定の化合物を含有させた電子写真用感光体に関する。

〔従来技術〕

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性基材として用いられているものにセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によって帯電せしめ、次いで像露光し、露光部のみの電荷を選択的に逸散せしめて静電潜像を得、この潜像部を染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結合剤とから構成される複電機粒子(トナー)で現像し可視化して画像を形成するようにした画像形成法の一つである。

このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によって速やかに電荷を逸散せしめうることなどがあげられる。

ところで、前記の無機物質はそれぞれが多くの長所をもっていると同時に、さまざまな欠点をも有しているのが実状である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記(1)~(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可塑性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させて感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩損性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろな有機物質を用いた電子写真用感光体が

提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許第3484237号明細書に記載)、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩系色素で増感してなる感光体(特公昭48-25858号公報に記載)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543号公報に記載)、染料と樹脂とからなる共晶錯体を主成分とする感光体(特開昭47-10735号公報に記載)、トリフェニルアミン化合物を色素増感してなる感光体(米国特許第3,180,730号)、ポリ-N-ビニルカルバゾールとアミン誘導体を電荷輸送材料として用いる感光体(特開昭58-1155号公報)などである。これらの感光体は優れた特性を有しており実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろな要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足するものが得られていないのが実状である。また米国特許第3,265,496号、特公昭38-11546号公報、特開昭53-27033号公報に記載されている多官能第

- 3 -

3アミン化合物、なかでもベンジジン系化合物が電子写真感光体用の光導電材料として優れていることが知られているが、これらの化合物は接着樹脂への溶解度が低く感光剤中で結晶化する問題がある。これを改良する為に例えば特開昭62-112164号公報では他の低分子化合物と併用することにより結晶化をおさえる試みがなされている。

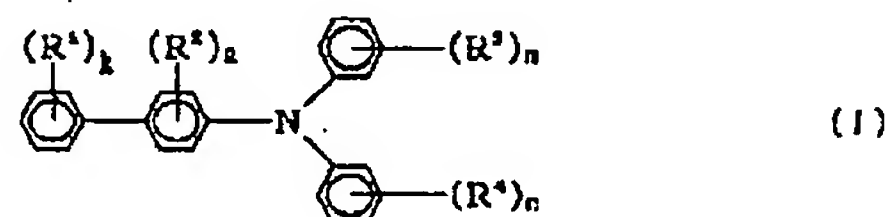
(目的)

本発明の目的は、先に述べた従来の感光体のもつ種々の欠点を解消し、電子写真法において要求される条件を十分満足しうる感光体を提供することにある。更に、本発明の他の目的は、製造が容易かつ比較的安価に行なえ、耐久性にもすぐれた電子写真用感光体を提供することにある。

(構成)

本発明によれば、導電性支持体上に下記一般式(I)で表わされるアミノビフェニル化合物の少くとも1種を有効成分として含有する感光剤を有することを特徴とする電子写真用感光体が提供される。

- 4 -



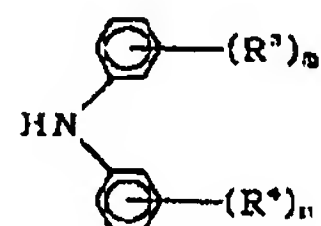
(式中、R¹、R²及びR³は水素原子、アミノ基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、アリーロキシ基、メチレンジオキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基、ハロゲン原子又は置換もしくは無置換のアリール基を、R⁴は水素原子、アルコキシ基、置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲンを表わす。但し、R¹、R²、R³及びR⁴がすべて水素原子である場合は除く。またk、l、m及びnは1、2、3又は4の整数であり、各々が2、3又は4の整数の時は前記R¹、R²、R³及びR⁴は同一でも異なってもよい。)

本発明において感光剤に含有させる前記一般式(I)で表わされるアミノビフェニル化合物は、例えば一般式(II)



(式中、 R^1 、 R^2 、 k 及び q は前と同じ。 X はハロゲンを表わす。)

で表わされるビフェニル化合物と一般式(III)

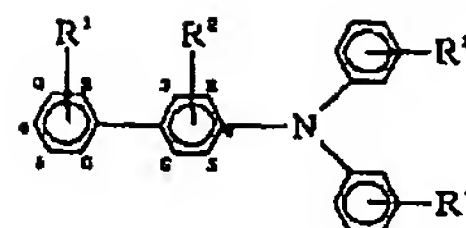


(III)

(式中、 R^3 、 R^4 、 m 及び n は前記と同じ。)

で表わされるアミノ化合物を反応させることによって製造される。

前記合成法で得られる一般式(I)で示されるアミノビフェニル化合物を以下に例示する。



(I)

化合物No.	R^1	R^2	R^3	R^4
1	H	H	4-C ₆ H ₄ Cl ₂ (p)	H
2	H	H	4-CH ₃	4-CH ₃
3	H	H	3-Cl ₂	3-Cl ₂
4	H	H	2-CH ₃	2-Cl ₂
5	H	H	4-Cl ₂	H
6	H	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
7	H	H	4-C ₂ H ₅	H
8	H	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
9	H	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
10	H	H	2-OCH ₃	2-OCH ₃
11	H	H	4-OCH ₃	H
12	H	H	4-OCH ₃	4-Cl ₂
13	H	H	4-OC ₂ H ₅	H
14	H	H	4-1C ₂ H ₇	4-1C ₂ H ₇
15	H	H	4-NH ₂	H
16	H	H	4-C ₆ H ₅	H
17	H	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
18	H	H	4-Cl ₂ C ₆ H ₄	H
19	H	H	4-C ₆ H ₅	H
20	4-Cl ₂	H	H	H
21	"	H	4-CH ₃	4-CH ₃
22	"	H	3-CH ₃	3-CH ₃
23	"	H	2-CH ₃	2-CH ₃
24	"	H	4-Cl ₂	H
25	"	H	4-C ₂ H ₅	H
26	"	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅

- 7 -

- 8 -

27	4-CH ₃	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
28	"	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
29	"	H	4-OCH ₃	H
30	"	H	4-OC ₂ H ₅	H
31	"	H	4-NEt ₂	H
32	"	H	4-C ₂ H ₅	4-C ₂ H ₅
33	"	H	4-C ₂ H ₅	H
34	"	H	3-C ₆ H ₅	H
35	4-C ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-Cl ₂
36	"	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
37	"	H	3-Cl ₂	H
38	"	H	3-CH ₃	3-Cl ₂
39	3-Cl ₂	H	4-Cl ₂	4-Cl ₂
40	"	H	3-Cl ₂	3-Cl ₂
41	"	H	2-Cl ₂	2-CH ₃
42	H	3-Cl ₂	H	H
43	H	"	4-CH ₃	4-Cl ₂
44	H	"	3-CH ₃	3-Cl ₂
45	H	2-Cl ₂	4-CH ₃	4-Cl ₂
46	4-C ₂ H ₅	H	H	H
47	3-CH ₃	H	H	H
48	2-Cl ₂	H	H	H
49	"	H	4-Cl ₂	4-Cl ₂
50	"	H	3-CH ₃	3-Cl ₂
51	H	H	2,4-(CH ₃) ₂	H
52	H	H	3,4-Cl ₂ O ₂	H
53	4-Cl ₂	H	3,4-CH ₂ O ₂	H
54	4-C ₆ H ₅	H	4-C ₆ H ₅	H
55	"	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
56	4-C ₆ H ₅	H	H	H
57	"	H	4-Cl ₂	4-Cl ₂
58	"	H	3-Cl ₂	3-Cl ₂

- 9 -

59	"	H	4-C ₆ H ₅	4-C ₆ H ₅
60	4-OCH ₃	H	H	H
61	"	H	4-CH ₃	4-Cl ₂
62	"	H	3-Cl ₂	3-Cl ₂
63	"	H	4-Cl ₂	H
64	"	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
65	"	H	4-OCH ₃	H
66	"	H	4-OCH ₃	4-Cl ₂
67	4-OC ₂ H ₅	H	H	H
68	"	H	4-CH ₃	4-CH ₃
69	"	H	3-CH ₃	3-Cl ₂
70	"	H	4-CH ₃	H
71	3-C ₆ H ₅	H	4-CH ₃	4-CH ₃
72	"	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
73	3-OC ₂ H ₅	H	H	H
74	"	H	4-CH ₃	4-Cl ₂
75	"	H	3-Cl ₂	3-CH ₃
76	H	H	4-1C ₂ H ₇	H
77	4-nC ₄ H ₉	H	H	H
78	"	H	4-CH ₃	4-Cl ₂
79	4-C ₆ H ₅	H	4-1C ₂ H ₇	4-nC ₄ H ₉
80	4-SCH ₃	H	H	H
81	4-SCH ₃	H	4-Cl ₂	4-Cl ₂
82	H	H	4-SCH ₃	4-SCH ₃
83	H	H	4-SCH ₃	H
84	H	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
85	H	H	4-nC ₄ H ₉	4-nC ₄ H ₉
86	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	H
87	"	H	4-CH ₃	4-Cl ₂
88	"	H	4-OCH ₃	H
89	"	H	3-CH ₃	3-Cl ₂
90	"	H	2-CH ₃	2-Cl ₂

- 10 -

91	"	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
92	"	H	3-OCH ₃	3-OCH ₃
93	4-Cl	H	4-C ₆ H ₄ Cl ₂ (p)	H
94	"	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
95	"	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
96	4-C ₂ H ₅	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
97	"	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
98	"	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
99	4-OCH ₃	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
100	"	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
101	"	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
102	4-tC ₄ H ₉	H	H	H
103	"	H	4-CH ₃	4-CH ₃
104	"	H	3-CH ₃	3-CH ₃
105	"	H	2-CH ₃	2-CH ₃
106	"	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
107	"	H	4-OCH ₃	H
108	"	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
109	"	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
110	"	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
111	4-OC ₂ H ₅	H	4-Cl ₂	4-Cl ₂
112	"	H	3-CH ₃	3-CH ₃
113	"	H	2-CH ₃	2-CH ₃
114	"	H	4-OCH ₃	4-OCH ₃
115	"	H	4-OCH ₃	H
116	"	H	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
117	4-OC ₂ H ₅	H	4-iC ₃ H ₇	4-iC ₃ H ₇
118	"	H	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
119	H	3-CH ₃	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
120	H	3-CH ₃	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
121	H	3-OC ₂ H ₅	4-Cl ₂	4-Cl ₂
122	H	"	3-CH ₃	3-CH ₃

123	H	"	4-OCH ₃	4-OCH ₃
124	H	"	4-tC ₄ H ₉	4-tC ₄ H ₉
125	H	"	4-C ₆ H ₄ CH ₃ (p)	H
126	4-NH ₂	H	4-Cl ₂	4-Cl ₂
127	3-CH ₃	3-Cl ₂	4-Cl ₂	4-Cl ₂
128	"	"	3-Cl ₂	3-Cl ₂
129	"	"	2-Cl ₂	2-Cl ₂
130	"	"	4-OCH ₃	4-OCH ₃
131	H	"	4-OCH ₃	4-OCH ₃

本発明の感光体は、上記のようなアミノビフェニル化合物の1種又は2種以上を感光層2(2', 2'', 2'''又は2''')に含有させたものであるが、これらアミノビフェニル化合物の応用の仕方によって第1図、第2図、第3図、第4図あるいは第5図に示したごとく用いることができる。

第1図における感光体は導電性支持体1上にアミノビフェニル化合物、増感染料および結合剤(結着樹脂)よりなる感光層2が設けられたものである。ここでのアミノビフェニル化合物は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成および移動はアミノビフェニル化合物を介して行なわれる。しかしながら、アミノビフェニル化合物

- 11 -

は光の可視領域においてほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する目的のためには可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

第2図における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3をアミノビフェニル化合物と結合剤とからなる電荷搬送媒体4の中に分散せしめた感光層2'が設けられたものである。ここでのアミノビフェニル化合物は結合剤(又は、結合剤及び可塑剤)とともに電荷搬送媒体を形成し、一方、電荷発生物質3(無機又は有機顔料のような電荷発生物質)が電荷担体を発生する。この場合、電荷搬送媒体4は主として電荷発生物質3が発生する電荷担体を受入れ、これを搬送する作用を担当している。そして、この感光体においては電荷発生物質とアミノビフェニル化合物とが、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷発生物質3に電荷担体を効率よく発生させるためには電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要があ

- 12 -

るからである。一般式(1)で表わされるアミノビフェニル化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷発生物質3と組合わせた場合、特に有効に電荷搬送物質として働くのがその特長である。

第3図における感光体は、導電性支持体1上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層5と、アミノビフェニル化合物を含有する電荷搬送層4との積層からなる感光層2''が設けられたものである。この感光体では、電荷搬送層4を透過した光が電荷発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起こり、一方、電荷搬送層4は電荷担体の注入を受け、その搬送を行なうもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は、電荷発生物質3で行なわれ、また電荷担体の搬送は、電荷搬送層4(主としてアミノビフェニル化合物が働く)で行なわれる。こうした機構は第2図に示した感光体においてした説明と同様である。

第4図における感光体は第3図の電荷発生層5とアミノビフェニル化合物を含有する電荷搬送層4

の積層順を逆にしたものであり、その電荷担体の発生及び搬送の機構は上記の説明と同様にできる。この場合機械的強度を考慮し第5図の様に電荷発生層5の上に保護層6を設けることもできる。

実際に本発明感光体を作製するには、第1図に示した感光体であれば、結合剤を溶かした溶液にアミノビフェニル化合物の1種又は2種以上を溶解し、更にこれに増感染料を加えた液をつくり、これを導電性支持体1上に塗布し乾燥して感光層2を形成すればよい。

感光層の厚さは3-50 μ m、好ましくは5-20 μ mが適当である。感光層2に占めるアミノビフェニル化合物の量は30-70重量%、好ましくは約50重量%であり、また、感光層2に占める増感染料の量は0.1-5重量%、好ましくは0.5-3重量%である。増感染料としては、ブリリアントグリーン、ピクトリアブルーB、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアリールメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、エオシンS、エリ

トロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料、2,6-ジフェニル-4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)チアピリリウムパークロレート、ベンゾピリリウム塩(特公昭48-25658号公報に記載)などのピリリウム染料などが挙げられる。なお、これらの増感染料は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

また、第2図に示した感光体を作製するには、1種又は2種以上のアミノビフェニル化合物と結合剤とを溶解した溶液に電荷発生物質3の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体1上に塗布し乾燥して感光層2'を形成すればよい。

感光層2'の厚さは3-60 μ m、好ましくは5-20 μ mが適当である。感光層2'に占めるアミノビフェニル化合物の量は10-95重量%、好ましくは30-90重量%であり、また、感光層2'に占める電荷発生物質3の量は0.1-50重量%、好ましくは1-20重量%である。電荷発生物質3としては、例えばセレン、

- 15 -

セレン-テルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレン、 α -シリコンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーインデックスCI 21180)、シーアイピグメントレッド41(CI 21200)、シーアイアシッドレッド52(CI 45100)、シーアイベーシックレッド3(CI 45210)、カルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-85033号公報に記載)、ジスチリルベンゼン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号公報)、トリフェニルアミン骨格を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号公報に記載)、ジベンゾチオフエン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号公報に記載)、オキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号公報に記載)、フルオレノン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号公報に記載)、ビスチルベン骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号公報に記載)、ジスチリルオキサジアゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号公報に記載)、ジスチリルカルバゾール骨格を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号公報に

- 17 -

- 16 -

記載)などのアゾ顔料、例えばシーアイピグメントブルー16(CI 74100)などのフタロシアニン系顔料、例えばシーアイバットブラウン5(CI 73410)、シーアイバットダイ(CI 73030)などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB(バイエル社製)、インダンスレンスカーレットR(バイエル社製)などのペリレン系顔料などが挙げられる。なお、これらの電荷発生物質は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

更に、第3図に示した感光体は作製するには、導電性支持体1以上に電荷発生物質を真空蒸着するか或いは、電荷発生物質の微粒子3を必要によって結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散した分散液を塗布し乾燥するかして、更に必要であればバフ研磨などの方法によって表面仕上げ、膜厚調整などを行って電荷発生層5を形成し、この上に1種又は2種以上のアミノビフェニル化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し乾燥して電荷搬送層4を形成すればよい。なお、ここで電荷発生層5の形成に用いられる電荷発生物質は前記の感光層2'

- 18 -

の説明においてしたのと同じものである。

電荷発生層5の厚さは $5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下であり、電荷搬送層4の厚さは $3\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\sim 20\mu\text{m}$ が適当である。電荷発生層5が電荷発生層物質の微粒子3を結合剤中に分散させたタイプのものにあつては、電荷発生層物質の微粒子3の電荷発生層5に占める割合は10~85重量%、好ましくは50~90重量%程度である。また、電荷搬送層4に占める化合物の量は10~95重量%、好ましくは30~90重量%である。第4図に示した感光体を作成するには、導電性支持体1上にアミノビフェニル化合物と結合剤とを溶解した溶液を塗布し、乾燥して電荷搬送層4を形成したのち、この電荷搬送層の上に電荷発生層物質の微粒子を、必要によって結合剤を溶解した溶媒中に分散した分散液をスプレー塗工等の方法で塗布乾燥して電荷発生層5を形成すればよい。電荷発生層あるいは電荷搬送層の量比は第3図で説明した内容と同様である。このようにして得られた感光体の電荷発生層5の上に更に適当な樹脂溶液をスプレー塗工等の方法

により保護層6を形成することにより第5図に示す感光体を作成できる。ここで用いる樹脂としては、後記する結合剤が使用できる。

なお、これらのいずれの感光体製造においては導電性支持体1に、アルミニウムなどの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは導電処理を施した紙などが用いられる。また、結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。必要により可塑剤が結合剤に加えられるが、そうした可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポリ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートなどが例示できる。

更に、以上のようにして得られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接着

- 19 -

層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどであり、また膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に荷電、露光を施した後、現像を行ない、必要によって、紙などへ転写を行なう。本発明の感光体は感度が高く、また可撓性に富むなどの優れた利点を有している。

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。なお、下記実施例において部はすべて重量部である。

(一般式(I)の化合物の合成)

(化合物No.21の合成例)

4-メチル-4'-ヨードビフェニル3.38g、4,4'-ジトリルアミン2.27g、炭酸カリウム1.67g及び銅粉50mgをニトロベンゼン50mlに採り窒素気流下、エステル管で共沸脱水しながら205~208℃で11時間かきまぜた。室温迄放冷した後セライトを用いて濾過し、濾液に多量の水を加え減圧下でニ

- 20 -

トロベンゼンを留去した後、残渣をトルエンで抽出、水洗、乾燥、濃縮して暗褐色の油状物を得た。これを、クロマト処理を2回行なった(シリカゲル、精離液；1回目トルエン、2回目トルエン-n-ヘキサン混合溶液)後エタノールから再結晶して化合物No.21で表わされる4-メチル-4'-N,N-ビス(4-メチルフェニル)アミノビフェニルの無色針状結晶2.08g(収率52%)を得た。

融点 $118.0 \sim 119.0^{\circ}\text{C}$

元素分析値(%)は $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2$ として下記の通りであった。

	C	H	N
実測値	88.97	6.84	3.65
計算値	89.21	6.93	3.86

実施例1

電荷発生層物質としてダイアンプルー(シーアイピグメントブルー25、CI 21180)76部、ポリエステル樹脂(バイロン200、御東洋紡績製)の2%テトラヒドロフラン溶液1260部およびテトラヒドロフラン3700部をボールミル中で粉砕混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着したポリエステルベ

- 21 -

-642-

- 22 -

ースよりなる導電性支持体のアルミニウム面にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ約1μmの電荷発生層を形成した。

一方、電荷搬送物質としてはNo.21のアミノビフェニル化合物2部、ポリカーボネート樹脂(バンライトK1300、(株)帝人製)2部およびテトラヒドロフラン16部を混合溶解して溶液とした後、これを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、80℃で2分間、ついで120℃で5分間乾燥して厚さ約20μmの電荷搬送層を形成せしめて感光体No.1を作成した。

実施例 2 ～ 27

電荷発生物質および電荷搬送物質ポリオレフィン化合物)を表-1に示したものに代えた以外は実施例1とまったく同様にして感光体No.2-27を作成した。

表 - 1

感光体No.	電 荷 発 生 物 質	電荷搬送物質 (ポリオレフィン化合物)
1		21
2		21
3		21

(以降P-1とする)

4		21
5		21
6		21

7	β型銅フタロシアニン	21
8		2
9		2
10	P-1	2
11	P-2	2
12	P-1	20
13	P-2	20

感光体No	電荷発生物質	電荷搬送物質 (アミノビフェニル 化合物No)
14	P-1	3
15	P-2	3
16	P-1	22
17	P-2	22
18	P-1	29
19	P-2	29
20	P-1	33
21	P-2	33
22	P-1	8
23	P-2	8
24	P-1	27
25	P-2	27
26	P-1	35
27	P-2	35
28	P-1	36
29	P-2	36
30	P-1	38
31	P-2	38
32	P-1	46
33	P-2	46
34	P-1	60
35	P-2	60
36	P-1	61

感光体No	電荷発生物質	電荷搬送物質 (アミノビフェニル 化合物No)
37	P-2	61
38	P-1	62
39	P-2	62
40	P-1	64
41	P-2	64
42	P-1	102
43	P-2	102
44	P-1	103
45	P-2	103
46	P-1	104
47	P-2	104
48	P-1	106
49	P-2	106
50	P-1	126
51	P-2	126

実施例52

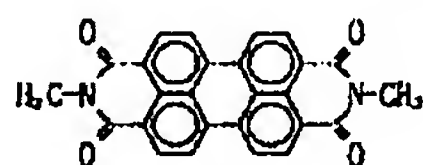
厚さ約300 μ mのアルミニウム板上にセレンを厚さ約1 μ mに真空蒸着して電荷発生物質を形成せしめた。次いでNo.21のアミノビフェニル化合物2部、ポリエステル樹脂(デュボン社製ポリエステルア

- 27 -

ドヒープ49000)3部およびテトラヒドロフラン45部を混合、溶解して電荷搬送層形成液をつくり、これを上記の電荷発生物質(セレン蒸着層)上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約10 μ mの電荷搬送層を形成せしめて、本発明の感光体No.52を得た。

実施例53

セレンの代りにペリレン系顔料



を用いて電荷発生物質(但し、厚さは約0.5 μ m)を形成した。かつ電荷搬送物質としてアミノビフェニル化合物No.21を用いた以外は実施例52とまったく同様にして感光体No.53を作成した。

実施例54

ダイアンプルー(実施例1で用いたものと同じ)1部にテトラヒドロフラン150部を加えた混合物をボールミル中で粉砕、混合した後、これにNo.21のアミノビフェニル化合物12部、ポリエステル樹脂

- 29 -

- 28 -

樹脂(デュボン社製ポリエステルアドヒープ49000)18部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約16 μ mの感光層を形成せしめて、本発明の感光体No.54を作成した。

実施例55

アルミニウム蒸着したポリエステルフィルム基板上に、実施例1で用いた電荷搬送層塗工液を実施例1と同様にしてブレード塗工し、ついで乾燥して厚さ約20 μ mの電荷搬送層を形成した。ビスアゾ顔料(P-2)13.5部、ポリビニルブチラール(商品名:XYHLユニオンカーバイトプラスチック社製)5.4部、THF 680部及びエチルセロソルブ1020部をボールミル中で粉砕混合した後、エチルセロソルブ1700部を加え攪拌混合して電荷発生物質塗工液を得た。この塗工液を上記の電荷搬送層の上にスプレー塗工し、100℃で10分間乾燥して厚さ約0.2 μ mの電荷発生物質層を形成した。さらにこの電荷発生物質層の上にポリアミド樹脂(商品名:CM-8000、東レ

- 30 -

膜)のメタノール/n-ブタノール溶液をスプレー塗工し120℃で30分間乾燥して厚さ約0.5μmの保護層を形成せしめて感光体No.55を作成した。

かくしてつくられた感光体No.1-55について、市販の静電複写紙試験装置(KK川口電機製作所製SP428型)を用いて-6KV又は+6KVのコロナ放電を20秒間行って帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位V_{po}(ボルト)を測定し、ついでタングステンランプ光を、感光体表面の照度が4.5ルクスになるよう照射してその表面電位がV_{po}の1/2になる迄の時間(秒)を求め、露光量E_{1/2}(ルクス・秒)を算出した。その結果を表-2に示す。

また、以上の各感光体を市販の電子写真複写機を用いて帯電せしめた後、原図を介して光照射を行って静電潜像を形成せしめ、乾式現像剤を用いて現像し、得られた顕像(トナー顕像)を普通紙上に静電転写し、定着したところ、鮮明な転写顕像が得られた。現像剤として湿式現像剤を用いた場合も同様に鮮明な転写顕像が得られた。

表-2

感光体No	V _{po} (ボルト)	E _{1/2} (ルクス・秒)
1	-1100	1.62
2	-1210	1.50
3	-1310	0.80
4	-1520	2.41
5	-1190	0.62
6	- 890	0.81
7	-1220	2.00
8	-1420	1.87
9	-1120	1.32
10	-1200	1.03
11	-1150	0.98
12	-1080	1.10
13	-1290	0.92
14	-1450	1.10
15	-1110	1.04
16	-1270	0.91
17	-1090	0.64
18	-1250	1.11
19	-1240	1.04
20	-1230	0.85
21	-1050	0.68
22	-1320	1.08
23	- 800	0.82
24	-1300	1.07
25	- 680	0.68
26	-1140	1.00
27	-1140	0.84
28	-1260	1.06
29	- 650	0.73
30	-1180	1.05

感光体No	V _{po} (ボルト)	E _{1/2} (ルクス・秒)
31	-1250	1.10
32	-1160	0.15
33	-1210	1.12
34	-1220	1.11
35	-1020	1.03
36	-1280	1.04
37	- 980	0.84
38	-1470	1.18
39	-1000	0.94
40	-1000	0.98
41	- 450	0.53
42	-1130	1.05
43	-1180	1.19
44	-1220	1.03
45	-1240	1.08
46	-1200	1.00
47	-1220	1.17
48	-1100	0.88
49	- 770	0.81
50	-1250	1.00
51	- 480	0.75
52	- 870	2.60
53	-1520	3.98
54	+1320	1.90
55	+1280	0.89

比較例 1

電荷発生物質としてP-2を、電荷搬送物質とし

てN,N-ジフェニル-[1,1'ビフェニル]-4-アミン(比較感光体A)及び4,4',4"-トリメチルトリフェニルアミン(比較感光体B)を用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作成し、その感光体特性を測定しV_{po}及びE_{1/2}を算出した。また他の特性として、露光開始後30秒後の表面電位(V_rとする)も測定した。結果を本件の感光体No5とともに表-3に示す。

表-3

	V _{po}	E _{1/2}	V _r
感光体No5	-1190	0.62	-0
比較感光体A	-1363	1.30	0
" B	-1290	1.24	-129

また、感光体No5と比較感光体Aのくり返し疲労特性を知るために-7.5KVでの帯電と30ルクスでの露光をくり返して、残留表面電位V_r'の変化を測定した。結果を図6に示した。

以上表-3及び図6より本発明の感光体No5に比べ比較感光体Aは電子写真感度(E_{1/2})が低く疲労

による残留電位(V_r')の上昇が認められた。また比較感光体Bは同様に感度($R1/2$)が低く、初期特性において高い残留電位(V_r)を示すことがわかる。

比較例 2

電子発生物質としてP-2を、電荷輸送物質としてN,N'-ジエチル-N',N'-ビス(4-メチルフェニル)-(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジアミンを用いる以外は実施例1と同様にして感光体を作成した(比較感光体C)。-7.5kVでの帯電と30luxでの露光をくり返して $V_{po}(v)$ の変化を測定した。結果を第7図に示した。第7図より本発明の感光体No5に比べ疲労による V_{po} の著しい低下が認められる。

(効果)

本発明の感光体は感光特性に優れていることは勿論のこと、熱や機械的の衝撃に対する強度が大きい。しかも安価に製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図～第5図は本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。第6図は本発明の感光体と比較用の感光体の残留表面電位

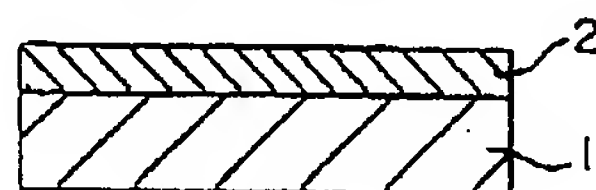
と疲労時間の関係を示すグラフであり、第7図は本発明の感光体と比較用の感光体の表面電位と疲労時間の関係を示すグラフである。

- | | |
|----------|-----------------------------|
| 1…導電性支持体 | 2, 2', 2'', 2''', 2''''…感光層 |
| 3…電荷発生物質 | 4…電荷搬送媒体又は電荷搬送層 |
| 5…電荷発生層 | 6…保護層 |

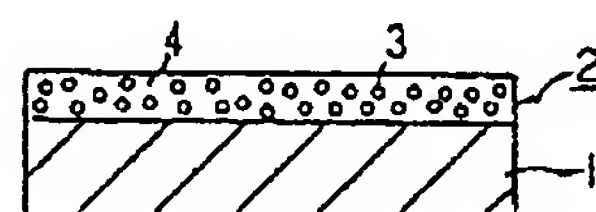
特許出願人 株式会社 リ コ ー
代理人 弁理士 池 浦 敏 明
(ほか1名)

- 35 -

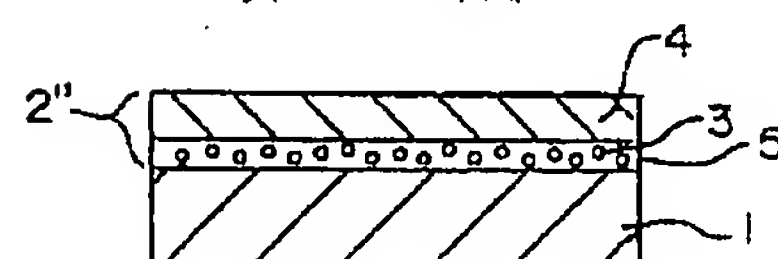
第 1 図



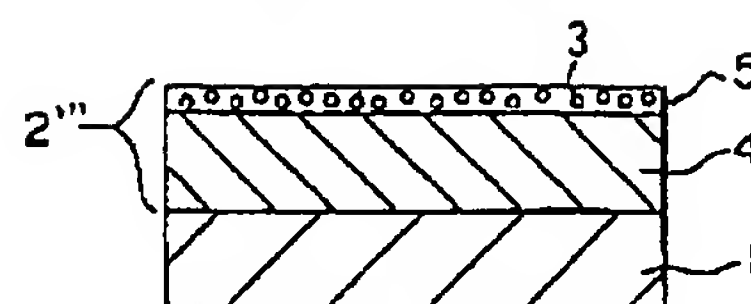
第 2 図



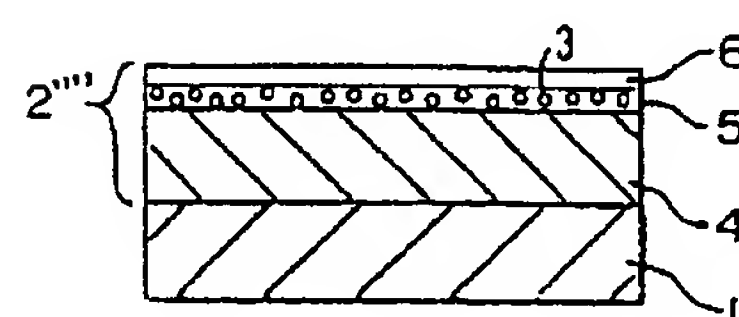
第 3 図



第 4 図

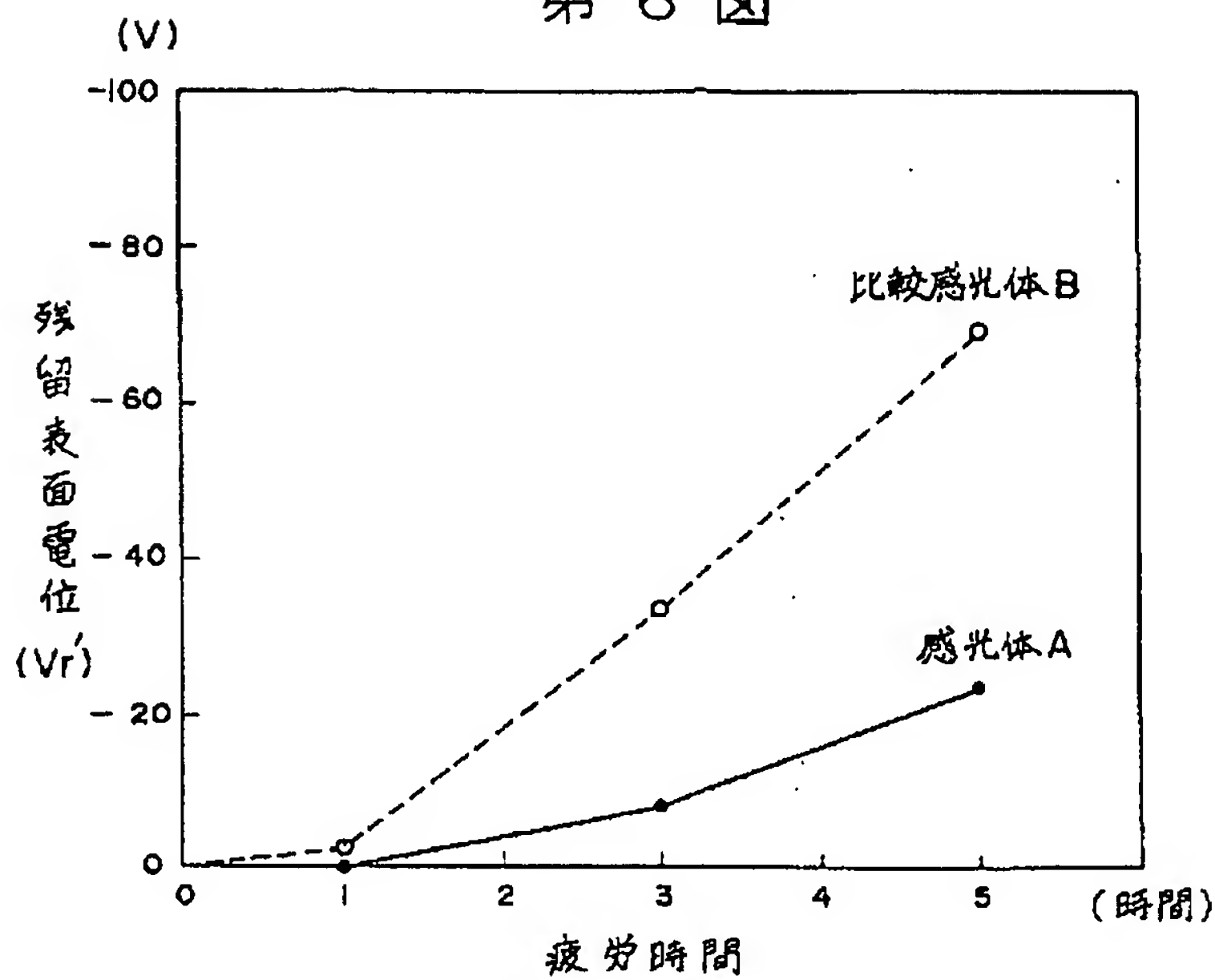


第 5 図

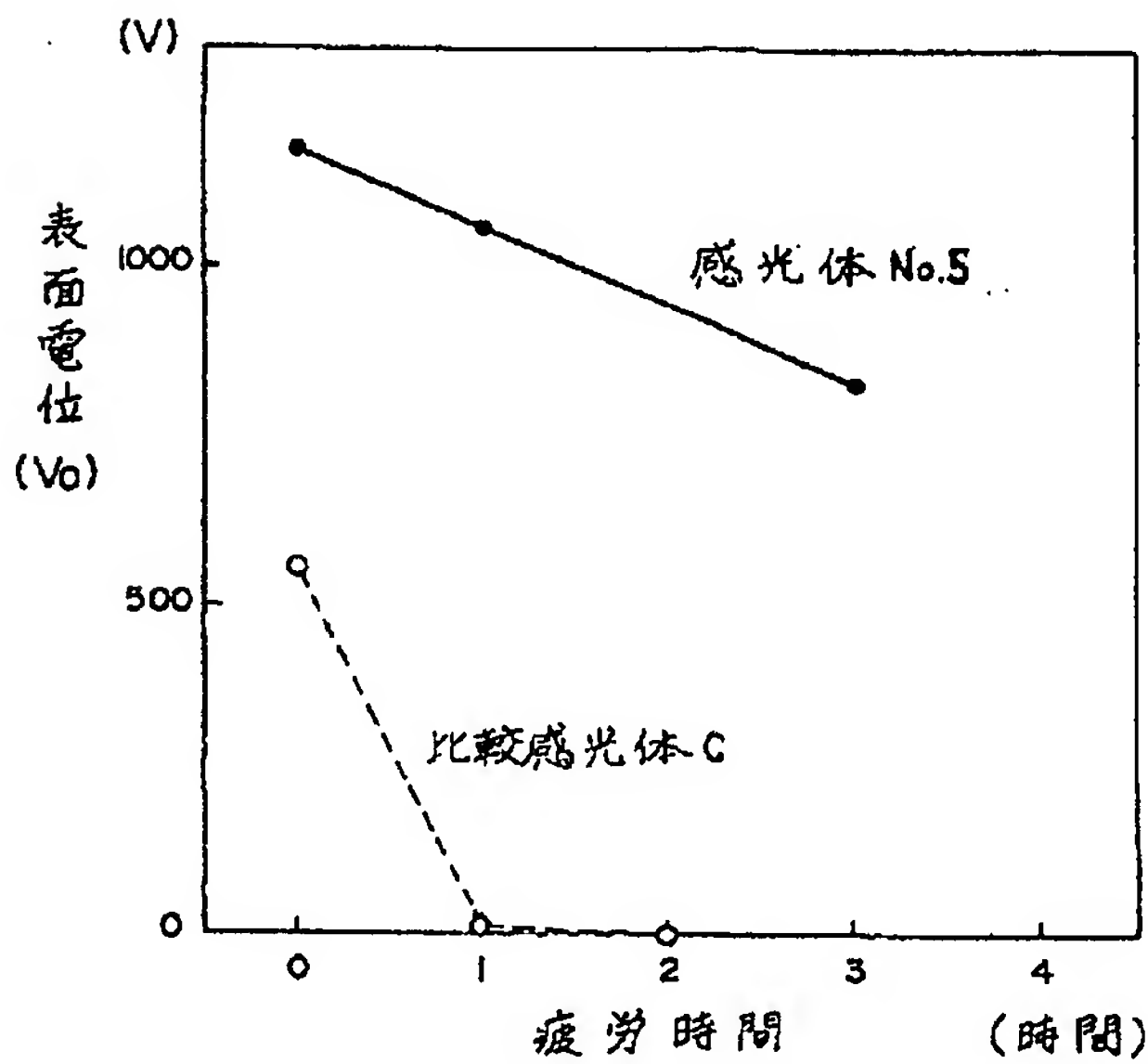


- 36 -

第 6 図



第 7 図



手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 6 3 年 12 月 24 日

特許庁長官 吉 田 文 毅 殿

1. 事件の表示

昭和 6 3 年特許願第 2 4 7 0 3 3 号

2. 発明の名称

電 子 写 真 用 感 光 体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

名 称 (874) 株式会社 リ コ ー

代表者 浜 田 広

4. 代 理 人 〒 1 5 1

住 所 東京都渋谷区代々木 1 丁目 58 番 10 号

第一西船ビル 113 号

氏 名 (7450) 弁理士 池 浦 敏 明

電話 (370) 2533 番

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する請求項の数 0

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄及び図面

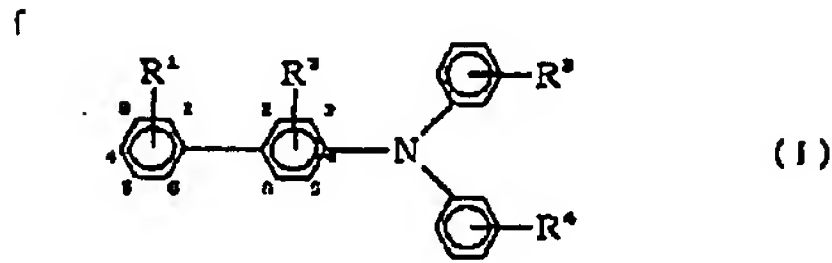
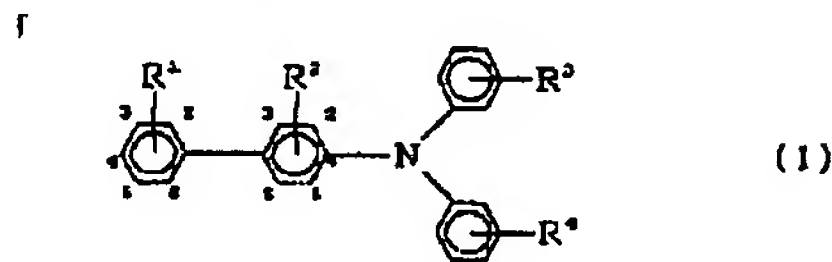
方 式
審 査

西 村

8. 補正の内容

本願明細書中において以下のとおり補正を行います。

(1) 第 8 頁第 1 行の



に訂正します。

(2) 第 12 頁第 9 行の

「

131	H	n	4-OCH ₃	4-OCH ₃
-----	---	---	--------------------	--------------------

」を、

「

131	H	n	4-OCH ₃	4-OCH ₃
132	4-CH ₃	H	4-CH ₃	4-OCH ₃

」

に訂正します。

- 1 -

(3) 第 34 頁の表-3 を以下のように訂正します。

「
表 - 3

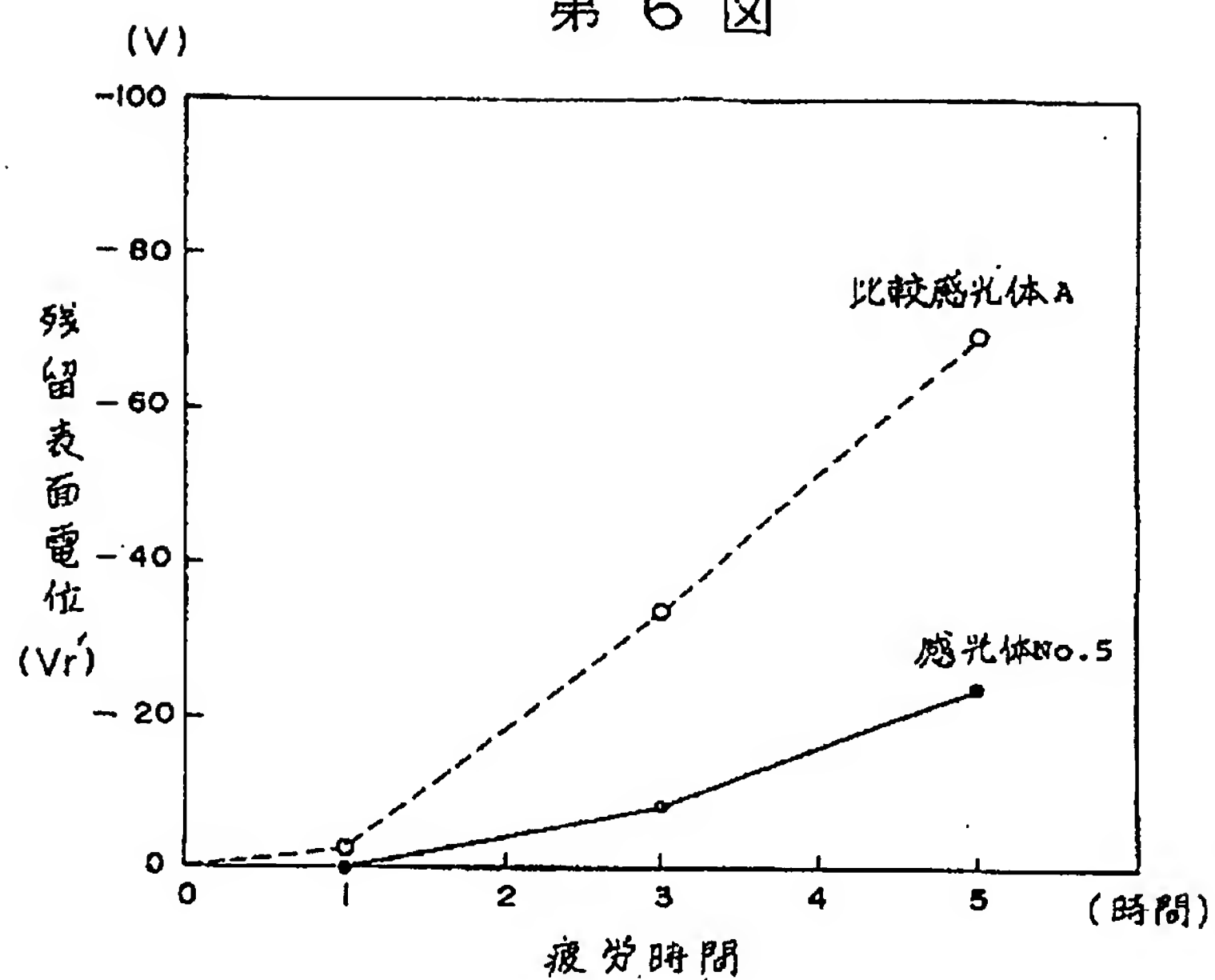
	V _{po}	β _{1/2}	V _r
感 光 体 Na 5	-1190	0.62	0
比較感光体 A	-1363	1.30	0
” B	-1290	1.24	-129

」

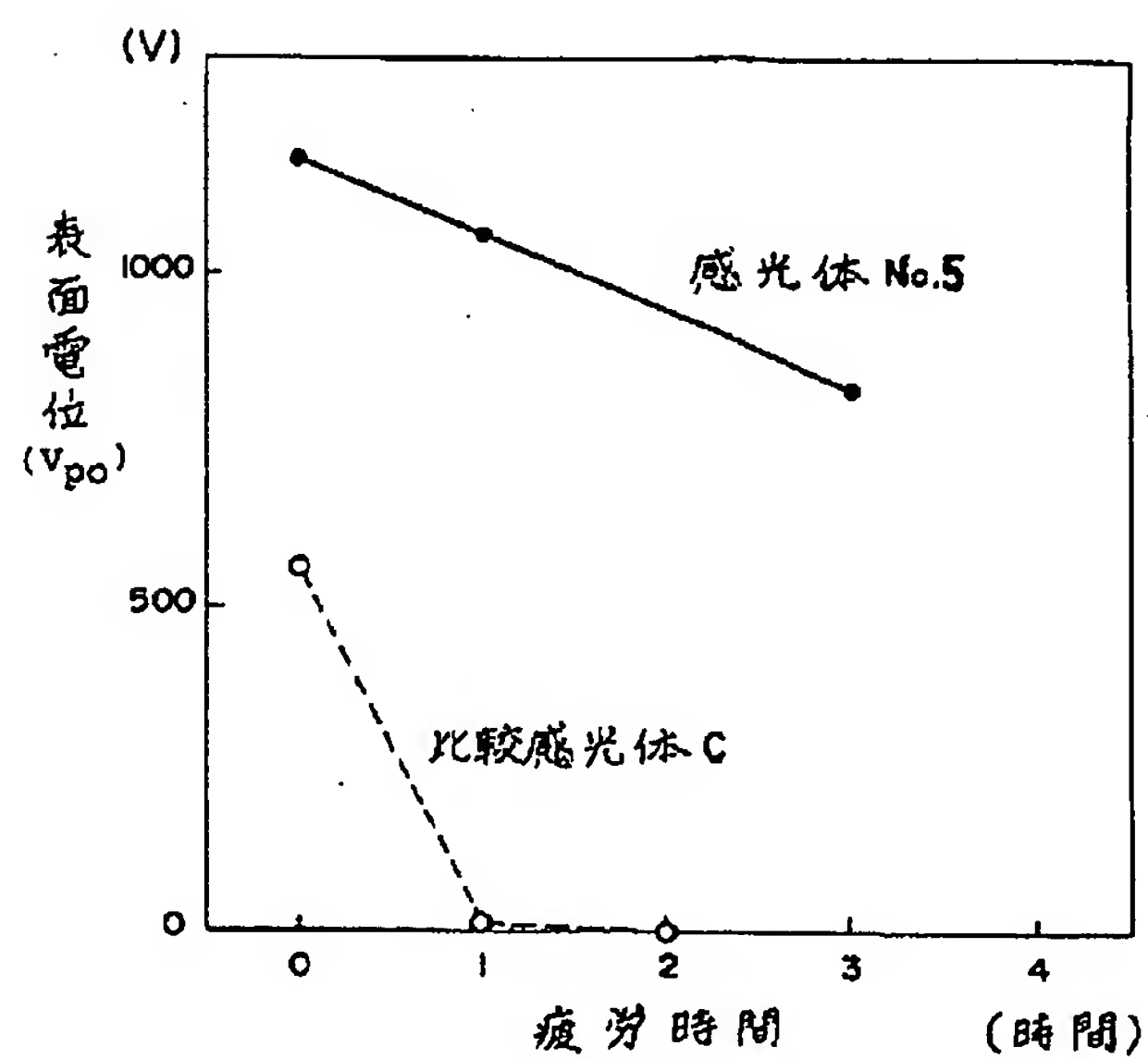
(4) 第 35 頁第 5 行の「電子発生物質」を、「電荷発生物質」に訂正します。

(5) 第 6 図及び第 7 図を別紙のとおり訂正します。

第 6 図



第 7 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.